



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-095503

(43)Date of publication of application : 04.04.2000

(51)Int.Cl. C01B 3/34

(21)Application number : 10-266020 (71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.1998 (72)Inventor : SUZUKI TAKAO

(54) PRODUCTION OF HYDROGEN BY REACTION FOR REFORMING METHANE INTO CARBON DIOXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To stably hydrogen without deactivating a catalyst at a low temp. for a long time by conducting a reaction for reforming methane into carbon dioxide in supercritical water.

SOLUTION: Supercritical water as a reaction field is obtained by keeping water above the critical point (218 atm, 374° C). The reaction proceeds sufficiently at about 400° C which is drastically lower than the reaction temp. of 800° C in a gas phase. The reaction proceeds even in the absence of any catalyst, but the reaction is preferably conducted in the presence of a catalyst. A continuous-flow high-pressure reactor can be used in the reaction. An NiMgO solid soln. catalyst, a catalyst carrying a metal such as Ni-MgO and a catalyst carrying a perovskite oxide such as EuCoO₃.LaCoO₃ and a noble metal such as Rh, Ru, Pt and Pd are used as the catalyst. The gas space velocity is selected from the range of 100 to 50,000 hr⁻¹.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3750369

[Date of registration] 16.12.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-95503

(P2000-95503A)

(43) 公開日 平成12年4月4日 (2000. 4. 4)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 1 B 3/34

識別記号

F I

C 0 1 B 3/34

キーワード (参考)

4 G 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号

特願平10-266020

(22) 出願日

平成10年9月21日 (1998. 9. 21)

(71) 出願人 000183303

住友金属鉱山株式会社

東京都港区新橋5丁目11番3号

(72) 発明者 鈴木 孝雄

東京都港区新橋5丁目11番3号 住友金属
鉱山株式会社内

(74) 代理人 100084087

弁理士 鴨田 朝雄

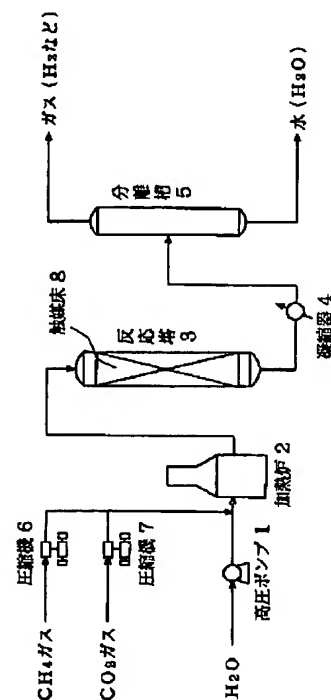
Fターム (参考) 4G040 EA03 EA05 EB16

(54) 【発明の名称】 メタンの炭酸ガスリフォーミング反応による水素の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 反応温度が低く、触媒の活性劣化や構造破壊を起こすことのない、メタンの炭酸ガスリフォーミング反応による水素の製造方法を提供する。

【解決手段】 超臨界水中でメタンの炭酸ガスリフォーミング反応を行う。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 超臨界水中でメタンの炭酸ガスリフォーミング反応を行うことを特徴とする水素の製造方法。

【請求項 2】 触媒の存在下で行う請求項 1 に記載の水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、メタンの炭酸ガスリフォーミング反応により、水素を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 メタンの炭酸ガスリフォーミング反応 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) は、天然ガスの主成分であるメタンの有効利用、温室効果ガスである炭酸ガスの削減および資源としての有効利用の観点から、極めて有用な反応である。この反応は、常圧～100 気圧の下、600～1000℃の反応温度において、Ni-MgO などの金属担持触媒の存在下で行うことが試されてきた（たとえば、特開平 8-131835 号公報）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、メタンの炭酸ガスリフォーミング反応の副反応である炭素生成反応 ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ あるいは $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$) により、触媒上へ炭素が析出する。このため、触媒の活性劣化や構造破壊が生じてしまうので、メタンの炭酸ガスリフォーミング反応を利用する水素の製造方法は実用化に至っていない。また、かかる反応温度が高いこともコスト面で実用化への壁となっている。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、かかる課題を解決して、メタンの炭酸ガスリフォーミングによる水素の製造方法を実用化するために鋭意研究を重ねた結果、超臨界水中でメタンの炭酸ガスリフォーミング反応を行うことにより、反応温度を低くでき、また、触媒の活性劣化を長時間起こすことなく、安定的に水素が得られることを見出した。本発明は、この知見に基づいてなされたものである。

【0005】 すなわち、本発明は、超臨界水中でメタンの炭酸ガスリフォーミング反応を行うことからなる。

【0006】 ここで、反応場としての超臨界水は、水を臨界点（圧力 21.8 気圧、温度 374℃）以上に保つことによって得られる。かかる超臨界水においては、メタンと炭酸ガスがともに水に溶解するため、メタンと炭酸ガスの接触効率が高まり、反応速度が、従来のガス相での反応に比べて格段に高くなる。このため、従来のガス相での反応温度約 800℃よりも、大幅に低い約 400℃でも反応が十分に進行する。

【0007】 このため、触媒の存在がなくても、かかる反応は進行するが、水素の収率を上げるために、上記反応を触媒の存在下で行うことが好ましい。

【0008】 この場合、超臨界水中では前記副反応が抑制されるので、炭素が触媒上に析出することはない。したがって、触媒の活性が劣化することなく、長期にわたって連続運転が可能となる。

【0009】

【発明の実施の形態】 メタンの炭酸ガスリフォーミング反応には、たとえば、連続流通式高压反応装置を触媒の存在下で用いることができる。この場合、触媒には、Ni-MgO 固溶体触媒、Ni-MgO などの金属担持触媒、EuCoO₃・LaCoO₃ などのペロブスカイト酸化物、および Rh・Ru・Pt・Pd などの貴金属担持触媒が用いられる。また、ガス空間速度は 100～50,000 h⁻¹ から選択できる。

【0010】 次に、図面によって、本発明の製造方法の一例を説明する。

【0011】 本発明の方法の実施に使用される装置は、図 1 に示すように、水用高压ポンプ 1、気体用圧縮機 6、7、加熱炉 2、触媒床 8 を有する反応塔 3、凝縮器 4、そして分離槽 5 からなり、加熱炉 2 から分離槽 5 ま

までが直列に配置されている。

【0012】 超臨界水原料用の水は、高压ポンプ 1 で臨界圧力（21.8 気圧）以上に昇圧される。一方、メタンガスと炭酸ガスは、圧縮機 6 と圧縮機 7 で臨界圧力（21.4 気圧）以上に昇圧される。そして、これらの高压の水と気体が合流され、加熱炉 2 で臨界温度（374℃）以上に昇温された後、触媒床 8 を有する反応塔 3 に供給される。反応後、反応生成物と超臨界水は、凝縮器 4 を通って分離槽 5 に送られ、水素を主成分とするガスと水に分離される。

【0013】

【実施例】 次に、実施例によって、本発明をさらに具体的に説明する。

【0014】 【実施例 1】 Ni-MgO 固溶体触媒は、硝酸ニッケルと硝酸マグネシウムの混合水溶液を NiO・0.3 モル、MgO・0.97 モル組成になるように調合し、炭酸カリウム水溶液で炭酸塩として共沈させ、沈殿をろ過、温水で洗浄し、373℃ 空気中で乾燥させた後、950℃ で 20 時間焼成することにより調整した。反応には、破碎により 0.5～1.0 mm に整粒した触媒を供した。

【0015】 図 1 の製造装置を模擬して、活性試験装置には、電気加熱砂流動層炉内に設置された内径 6.4 mm、長さ 150 mm の SUS 316 製縦形流通式高压反応管を用いた。

【0016】 まず、触媒 1.0 g を前記反応管内の固定床に充填した。次に、反応管内を窒素ガスでパージした後、水を 0.1 ml/分の流量で前記反応管に供給し、触媒層温度を 400℃、反応管内圧力を 300 気圧に保った。その後、メタンガスと炭酸ガスをそれぞれ 100 ml/分の流量で前記反応管に供給した。そして、触媒

層温度 400℃、反応圧力 300 気圧を保持しつつ、100 時間反応を継続した。得られた生成ガスを、ガスクロマトグラフィーにより分析した。

【0017】1モルのメタンから2モルの水素が生成することより求められる理論収量に対する、生成ガス中の水素収量から求めた水素の収率は、反応初期から100時間経過後まで変化なく、95%であった。

【0018】100時間反応した後、触媒に含まれる炭素重量を計測したところ、0.1%未満であった。

【0019】〔実施例2〕触媒を充填することなく、実施例1と同様の条件で、活性試験を行ったところ、メタンから水素の収率は、反応初期から100時間後まで変化なく、5%であった。

【0020】

【発明の効果】本発明の効果は、以下の通りである。

【0021】1) 反応温度が比較的低温であるため、経*

* 済的に水素を製造できる。

【0022】2) 超臨界水中での反応であるため、触媒の炭素析出による活性低下がない。

【0023】3) 温室効果ガスである炭酸ガスを有効に利用でき、炭酸ガスの削減が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による製造方法の工程図である。

【符号の説明】

- 1 高压ポンプ
- 2 加熱炉
- 3 反応塔
- 4 凝縮機
- 5 分離槽
- 6 圧縮機
- 7 圧縮機
- 8 触媒床

【図1】

